

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-262457

⑫ Int. Cl.

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月14日

H 01 L 29/28
 // C 08 F 22/12
 H 01 L 29/74
 29/78
 29/91

6835-5F
 U-7376-5F
 8422-5F
 G-7638-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 高分子しB膜電気素子

⑮ 特願 昭61-104900

⑯ 出願 昭61(1986)5月9日

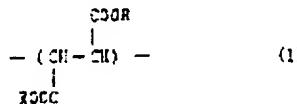
⑰ 発明者 重原淳幸	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑰ 発明者 山田英	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑰ 発明者 原正彦	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑰ 発明者 仲浜秀一	小金井市中町2丁目24番16号 東京農工大学工学部内
⑰ 発明者 宮田清蔵	小金井市中町2丁目24番16号 東京農工大学工学部内
⑰ 発明者 村田敬重	茨城県新治郡桜村梅園2丁目24番5号
⑰ 出願人 日本油脂株式会社	東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
⑰ 出願人 理化学研究所	和光市広沢2番1号

明細書

1. 発明の名称 高分子しB膜電気素子

2. 特許請求の範囲

一般式(1)で示されるポリフマレートを、水と混和しない有機溶剤の0.1-3 kg/dlの濃度の浴槽とし、それを清浄な水平面に静かに展開して有機溶剤を揮散させて表面圧14dyn/cm以下の気体膜を形成させ、それに水平面方向に圧力を加えて表面圧10-30 dyne/cmに引伸して得られる高分子固体膜を垂直浸透法または水平付着法により導電性または半導体基板上に累積してなる高分子しB膜上に、導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子しB膜電気素子およびその製造方法。



但し式(1)において、Rは、次の(i)-(iv)のいずれかより選ばれる基である。

(i) 構成原子数3以上30以下の枝分かれ炭化水素基で

あり、スマートニステルから数えたとき3つ目
の炭素より内側に1つ目の枝分かれ点を持ち、同
様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの炭
素数が3以下である炭化水素基。

(ii) 第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオ
ール等の易動性水素を含まず、かつN、O、P、S
より選ばれるヘテコ原子をふくんでおり、水素を
除く構成原子数3以上30以下の枝分かれ炭化
水素基であり、スマートニステルから数えた
とき構成原子数3以内に1つ目の枝分かれ点を持
ち、同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点ま
での構成原子数が3以下である炭化水素基。

(iii) リチアメタル、ベンタフロロエナル、ヘア
タフロロ-*o*-プロピル、あるいは(i)の炭化水素基
の水素の一部ないし全部がフッ素に置き換わった
基より選ばれるフッ素炭化水素基。

(iv) ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、枝分かれ
の様子が(i)と同様であるシロキサン系炭化水素基。

BEST AVAILABLE COPY

3. 発明の詳細な説明

〔装置上の利用分野〕

本発明は導電性ないし半導体基板上に異種された、厚さ10A以上の平滑かつ均質な導電性膜（以下）基板上に導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子シリコン電気素子に関する。

〔従来の技術〕

バリスタ、ダイリスタ、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード、トランジスタ、それらを基板してなるLSI等は、基本的にMIM（Metal/Insulator/Metal：金属／絶縁体／金属）、MIS（Metal/Insulator/Semiconductor：金属／絶縁体／半導体）、MIS（Metal/Semiconductor：金属／半導体＝ショットキーバイア）、SIS（Semiconductor/Insulator/Semiconductor）、等の構造に分類される。このうち1層を必要とするMIM、MIS、MIS等子に属しては、通常アルミニウムやベリリウム等の基板やシリコン基板表面を薄く酸化して金属酸化物ないしCO₂絶縁層を形成させ、しかるのちに対向電極を

設ける手法がとられている。しかしながらこの手法は上記以外の金属ないし半導体には適用できず、特に化合物半導体を含めたSi以外の半導体を用いた場合は、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード、電界効果トランジスタ、各適用範囲の広いMIS型素子への適用ができない。従って有機の絶縁性（以下）薄膜を1層に用いることができれば、すべての組み合わせを達成できるはずである。その點、用いる絶縁性（以下）薄膜は50A以下、甚ましくは30A以下の膜厚であり、かつ平滑かつ均質であることが要求される。

分子配向の横たった、平滑かつ均質な導電性薄膜の作成法の一つにラングミュア・プロジェクト法（以下しB法）がある。しB法は、有機分子を好ましくは水と混和しない有機溶媒の希薄溶液とし、それを清浄な水平面上に展開して、溶液が蒸散した後に残る気体膜を平面方向に圧縮して分子が密にパッキングされた固体膜を形成させ、しかる後に固体基板を水平面と垂直方向に上下することにより固体基板表面に固体膜を移し取り、累積させ

る方法を言い、この絶縁形成された基板上の（以下）薄膜を1層膜と称する（例えば、文献 I.B.Bledsoe et al. J. Am. Chem. Soc., 55, 1007 (1933) を参照）。これに加し、固体表面に基板が水平に接するように上下して昇縮する水平付着法も開発され（文献 K.Fukuda 他, J. Colloid Interface Sci., 54, 430 (1976)）。現在では水平付着法による基板上の（以下）薄膜もしB膜と呼ばれている。しB膜の特長は、分子オーダーの粗膜膜から、複層を繰り返せば任意の厚みの累積膜まで作成でき、かつ分子配向の横たった平滑・均質な膜であることにある。従ってしB膜は、〔発明の効果〕に後述するように種々のエレクトロニクス用材料として期待され、炭素数15以上の直鎖脂肪酸ないしそのアルカリニン基脂肪酸、カドミウム塩のしB膜化は広く検討されて来た（例えば、近田清成、中京弘道（分担執筆）、化学総説41「分子高分子」982-104, 1993、及びその文献）。しかしながら、これら脂肪酸ないしその金属塩のしB膜は力学強度、耐熱性等に乏しく実用に供せられない。そこで疊合性脂肪酸

をしB膜化してから重合処理を施すか、あるいは水面で重合してからしB膜化する手法が考案されたが（文献、同上）、は重合では重合時に膜のひきつりやクラックの形成が甚だしく、水面で重合法では重合条件の設定が難しく、かつ吸着性・水平付着法による基板上への移し取りが煩めて難しくなる。従って、力学強度、耐熱性等に優れた高分子のしB膜が可能になれば、その意義に与える効果効率は極めて大きいと考えられる。

一般に、柔軟・は伏高分子はいかなる溶液溶液においても未より状の体状態を有しており、水面上に展開したときに気体膜状態が取れないのをしB化に適さない。例外的にポリペアチドのしB膜が報告されているが（文献、J.H.Katayama 他, Symposia on PULSE Technology, Digest of Tech. Papers, 82 (1981)），それらは例えばウロコアセルムノトリクロロ酢酸ノメタノール、等の特異な多成分溶液にしか溶けず、かつ溶解性を保つための必須成分であるトリクロロ酢酸が基材として用いる金属の表面を活性化する可能性があり、

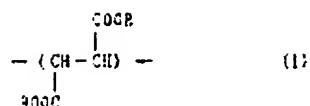
やはり上述の電子を作製するための材料として適
きない。

〔発明の目的〕

従って本発明の目的は、力学強度、耐熱性、等
に優れる式(1)のポリフマレートの高分子しB
膜を「層とする高分子しB膜電気電子およびその
製造法を提供することである。

〔発明の構成〕

本発明は、一般式(1)で示されるポリフマレ
ートを、水と混和しない有機溶剤の 0.1-3 mg/ml
の濃度の溶液とし、それを清浄な水平面上に静か
に展開して有機溶剤を蒸散させて表面圧 1 dyne/cm
以下の気体膜を形成させ、それに水平面方向に
圧力を加えて表面圧 10-30 dyne/cmに制御して得
られる單分子固体膜を垂直浸せき法または水平竹
着法により固体基板上に累積してなる高分子しB
膜を「層とする高分子しB膜電気電子およびその
製造方法に関する。



但し式(1)において、Rは、次の a)-d)のいずれ
かより選ばれる基である。

a)炭素数 3 以上 30 以下の枝分かれ炭化水素基で
あり、フマレートエステルから数えたとき 3 つ目
の炭素より内側に 1 つ目の枝分かれ点を持ち、同
基にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの炭
素数が 3 以下である炭化水素基。

b)第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオ-
アル等の易動性水素を含まず、かつ N、O、P、S
より選ばれるヘテロ原子をふくんでおり、水素を
強く構成原子数が 3 以上 30 以下の枝分かれ炭化
水素基であり、フマレートエステルから数えた
とき構成原子数 3 以内に 1 つ目の枝分かれ点を持
ち、同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点ま
での構成原子数が 3 以下である炭化水素基。

c)トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘpta
フルオロ-1-プロピル、あるいは d)の炭化水素基

の水素の一極ないし全部がフッ素に置き換わった
基より選ばれるフッ素系炭化水素基。

d)ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、枝分かれ
の様子が b)と同様であるシロキサン系炭化水素基。

本発明に用いられるポリフマレートは、大津ら
により開発された方法(文献、T.Otsu et al., Ma
kromol.Chem., Rapid Commun., 2, 725(1981))に基
づき合成され、それらは参考例にて詳述する。

これらポリフマレートはガラス転移温度Tgが20
℃以上(分解)であり、汎用の有機溶媒、例えば
クロロフィルム、二塩化エチレン、ジオキサン、
テトラヒドロフラン、ベンゼン、などに易溶であ
る。ポリフマレートをこれらの有機溶媒の希薄溶
液とし、水面上に展開して溶媒を蒸散させると、
各々の分子が互いに相互作用していない気体膜状
態が得られる。これは本発明で用いられるポリフ
マレートが剛直な構造を有し、分子形態が棒状で
あるため、糸状の集合体にならないからであ
る。水面上への展開に際しては、ポリフマレート
溶液の濃度および溶媒種に注意を払う必要があり、

濃厚溶液ないし水と混和する溶媒の溶浴を用いる
と単なる水面展開になりやすく、その場合、該
の分子配向、表面平滑度、均質性、等を確認でき
ないばかりでなく、分子オーダーの例えば10 Å内外
の超薄膜は調製すべくもない。従って、水と混
和しない溶媒、例えばクロロフィルム、二塩化エ
チレン、ベンゼン、等を選ぶ必要があり、その濃
度から盛み、クロロフィルムが最も好ましい。
また、展開する溶液の濃度は10 mg/ml以下である
必要があり、好ましくは 0.1-3 mg/mlの範囲であ
る。溶媒種と濃度の選択は作業温度によっても著
しく変化する必要があり、高温になる程高沸点溶
媒、例えばベンゼンや二塩化エチレン等が選択され
、またより希薄な浴媒にすべきである。但し通常の
作業温度、10-35°C の範囲では先に述べた「クロ
ロフィルム-10 mg/ml以下」の条件で十分である。
なお、脂肪酸(およびその金属塩)のしB膜では、
そのゾル-ゲル転移温度Tg(固体膜から液体状態
への転移)が低いため概ね25°C以下で作業する
必要があるが、本発明の高分子しB膜ではTgが20

50°C 以上であるため、70-80°C に至る高い温度でもしB化が可能である特長を有する。従って、充電条件の温度幅が広いだけではなく、このような高温でしか溶解しない機能分子との混合溶媒から混合しB膜を形成させることもできる。

以上のようにして得られた気体膜に対し、水平方向から表面圧を加え 10-30 dyne/cm に保つと固体膜状態になる。どの程度の表面圧に設定するかは用いるポリフマレートの種類に依存し、あらかじめ表面圧-面積 (F-A) 等温曲線を求めておき、その固体膜相に相当する F-A 曲線の良い立ち上がり部分の表面圧に設定する。これに對しては実験例をもって詳述する。次に、この固体膜を垂直浸せき法または水平付着法により基板表面に移し取るとしB膜が形成される。垂直浸せき法では、基板の引き上げ・押し下げ両時に昇降されるので Y 膜が形成され、水平付着法では Z 膜となる。但し、脂肪酸のように対称性を有する分子となり、このポリフマレートは構造・円筒状高分子であり、X、Y、Z 膜の区別がなくいずれにしろ同じ形式

のしB膜となる。なお、例えばポリ(ジイソアコピル) フマレートの場合、分子模型から計算される円筒の直径は 10 Å 程度と見積られるが、しB膜の厚み設定から計算される 1 層当たりの厚さは 10-11 Å であり、従ってこのしB膜および水面とのラングミュア膜は、平面上に円筒が横にパッキングされた分子配向状態を取っていることがわかる。通常の脂肪酸ないしその金属塩のしB膜は、Tc および溶解性によりしB化が可能な最初の下限が実験値にして 16 (これ以下では水相に溶け込んでミセルを形成する)、膜厚にして 20 Å 程度である。しかし本発明のポリフマレートを用いれば、トンネル効果が発現され、上述の電子が成立する 10 Å 程度の单層膜を容易に得ることができる。

垂直浸せき法においては、基板の上下動の速度が形成されるしB膜の特性に大きく影響し、脂肪酸等では 0.5-1 mm/min 以下の速度で昇降しないと膜欠陥が多くなる。しかし本発明のポリフマレートのしB化では、10 mm/min の極めて大きな基板移動速度であっても十分実現可能である。例えば

ポリ(ジイソアコピル) フマレートを 10 mm/min で 20 層累積して 400 倍の微分干涉光学顕微鏡を用いて写真撮影し、1000 倍に引き伸ばして観察した結果では少なくとも 0.05 μm 以上の大きさの膜欠陥は認められない。一方、同条件で累積したアラモン酸カドミウム塩のしB膜は、1-5 μm に及ぶ大きな膜欠陥がいたるところに見受けられる。このように本発明のしB膜は 10 mm/min 以下の基板移動速度であれば累積可能であるが、安全性を鑑み 5 mm/min 以下、好ましくは操作性を合わせ考え 2-3 mm/min が適当である。水平付着法においては、水面上の固体膜と基板が接する瞬間の基板移動速度が 5 mm/min 以下、好ましくは 1-3 mm/min に制御すべきである。

垂直浸せき法においては、強脱水的材料、例えばポリビニルアルコールやポリアクリルアミドなどの高分子、及びテフロン系材料を除き、殆ど全ての金属、プラスチックス、セラミックスを基板材料として用いることができる。また、水平付着法においてはテフロン上にも積層可能である。但し、

基板表面の平滑度には影響されるが、肉眼観察で肉眼観察が認められない程度のミラー表面であれば十分である。電子を形成する場合に基板として特に有用かつ累積し易いものを例示すると、Al、Si、Ge、Ni、Fe、Co、Cu、Pt、Au、希土類金属、金属酸化物及び金属酸化物半導体、例えば、SiO₂、NiO、SnO₂、In₂O₃、インジウムスズネオガラス (以下ネオと略)、酸化スズネオガラス (以下ネオと略) など、化合物半導体、例えば、ガリウムニオ、ガリウムリン、インジウムリンなど、カルコゲン類、例えばセレン化亜鉛、硫化亜鉛などの遷移金属セレン化物、硫化物など、V₂O₅ 系カルコゲニド、V₂O₃ 系カルコゲニドなど、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン、ポリアセチレン、等であるが、これらののみに限定されるものではない。

このようにして得た基板上のしB膜に、さらに導電性ないし半導体電極を適当な方法、例えば真空中蒸着、高周波スパッタリング、イオンビームスパッタリング、分子鍶エビタキシー、等の方法に

より抜ければ、本発明の目的とする高分子Lb膜電気素子が得られる。

【発明の効果】

本発明の高分子Lb膜電気素子は、力学強度、耐熱性、耐温性、耐光性、透明性、绝缘性に優れた10ÅオーダーのポリアマレートLb膜を1層として採用しているため、MとSのすべての材料系に適用可能であり、次のように利用される。

- 1)MIM(Metal/Insulator/Metal)型電子、即ち、パリスタ、サイリスタ、など。
- 2)MIS型電子、即ち、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード(LED)、など。
- 3)SIS(p-Semiconductor/Insulator/n-Semiconductor)型電子、即ち、ダイオード、フィトダイオード、発光ダイオード(LED)、など。

【実施例の説明】

次に実施例をもって本発明を詳述するが、それに先立ち、本発明に使用されるポリアマレートの作成法及びポリアマレートLb膜の作製法を参考

例をもって記述する。

参考例1.

ジイソアコピルフマレートをガラスアンプル中に10gとり、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.1gを添加し、次にアンプル内を窒素置換および脱気をくり返した後密封し、40°Cで48時間塊状重合を行ない、重合後内容物をベンゼンに溶解し、大量のメタノールに投入してポリマーを沈殿させ、ロ過し十分メタノール洗浄を行なった後、減圧乾燥して目的の、ポリ(ジイソアコピルフマレート)（以下PDIPEと略）を得た。

参考例2.

ジターシリップチルフマントをガラスアンプル中に10gとり、ベンゼン10mlを加え、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルペルオキシド0.2gを添加し、次にアンプル内を窒素置換および脱気をくり返した後密封し、60°Cで10時間塊状重合を行なった。重合後の処理は、参考例1と同様に行なって目的のポリ(ジターシ

リップチルフマレート)（以下PDCHFと略）を得た。

参考例3.

ジシクロヘキシルフマレートをガラスアンプル中に10gとり、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.1gを添加し、次にアンプル内を窒素置換および脱気をくり返した後密封し、60°Cで10時間塊状重合を行なった。重合後の処理は、参考例1と同様に行なって目的のポリ(ジシクロヘキシルフマレート)（以下PDCHFと略）を得た。

参考例4.

内面積20X20 cm²、厚さ1 cmのテフロン製トラフに純水を2.5 cmの深さになるように入れ、部屋全体の温度を20°Cに設定する。過圧1 kg/cm²のDIPFのクロロフィルム溶液を150 μl水面に静かに噴霧し、溶液を蒸散させる。水面に半分差し込まれるように設置された30.4の幅さの2.5X5 cmのろ紙の束さを量ることにより表面圧を検知しながら、水面上に設置された長さ20 cmのテフロ

ン製浮子を2 mm/sの速度で平行移動させて水面を狭くして行き、表面圧と表面正を観測することにより第一図(4)に示すPA曲線を求めた。これによりPDCHFは表面圧15-25 dynes/cmの範囲で固体膜を形成することがわかる。厚さ1.3 cm、面積2.5X5 cmの清浄なITOネガラス(表面抵抗10Ω/cm²)を、水面に対して速度に2.0 mm/sの速度で上下させ、表面圧が常に20dynes/cm²となるようにテフロン浮子を移動させながら着目させき法により1及び20層累積した。このLb膜を400倍の微分干渉光学顕微鏡で写真撮影し、1000倍程度に引き伸ばして観察した結果からは、いずれも少なくとも0.05 μm以上の大きさの膜欠陥は認められなかった。また、表面積計算により20層累積したLb膜について求めた全膜厚は210 Åであり、これより1層当たりの厚さは10.5 Åと計算される。

このLb膜を乾燥アルゴン雰囲気下 100°Cで12時間置いた後、再び表面積計算、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかっ

た。

実験例1.

参考例4の PDIPPの20層累積したしB膜に対向電極としてAlを約400Åの厚さに蒸着し、ITO及びAl層を伝導度測定装置に接続して直流2端子法1Vで伝導度を測定したところ、アルゴン雰囲気下20°Cで 10^{-13} S/cm以下であることがわかった。更に、5°Cずつ昇温し、その温度に12時間放置した後同様の測定をおこなったところ、160°Cに至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、1層累積したときの「ITO/PDIPP-LB膜/Al」の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有な第二図に示す電流-電圧(I-V)特性を示した。

参考例5.

参考例4と同様の方法で、但しアラキン膜をPDIPPの代わりに用い、水相中に4層の過度になるように導化カドミウムを入れて、表面圧を15dynes/cm以上

/cmに保ってITO基板上にアラキン膜カドミウム20層累積したしB膜を作成した。アラキン膜カドミウムは一層当たりの膜厚は28Åであることが知られているのでこのしB膜の全膜厚は220Åである。このしB膜上に對向電極としてAlを約400Åの厚さに蒸着し、ITO及びAl層を伝導度測定装置に接続して直流2端子法1Vで伝導度を測定したところ、アルゴン雰囲気下20°Cで 10^{-13} S/cm以下であることがわかった。更に、5°Cずつ昇温し、その温度に12時間放置した後同様の測定をおこなったところ、15-50°Cの間で絶縁破壊が起きることを確かめた。

参考例6.

参考例4と同様に、但しPDIPPの代わりにPDcBFの1mg/mlクロロフィルム溶液を用いてFA曲線を求め、その結果を第一図(b)に示した。次に表面圧20 dyne/cmで、及び20層累積したしB膜を作成した。全膜厚は220Åであり、一層当たりの膜厚は11Åに相当する。実験例1と同様に微分子干涉法測定を行なった結果、少なくとも0.05μm以上の膜欠陥は認められなかった。

μm以上の膜欠陥は認められなかった。

このしB膜を乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで12時間置いた後、再び膜厚測定、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかった。

実験例2.

参考例6のようにしてPDcBFを20層累積したしB膜に参考例4と同様に対向電極を設けて伝導度測定を行なった結果、20°Cで 10^{-13} S/cm以下の良好な絶縁性を示し、昇温実験では、160°Cに至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、1層累積した場合の「ITO/PDcBF-LB膜/Al」の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有なI-V特性を示した。

参考例7.

参考例4と同様に、但しPDIPPの代わりにPDcBFの1mg/mlクロロフィルム溶液を用いてFA曲線を求め、その結果を第一図(c)に示した。次

に表面圧20 dyne/cmで20層累積したしB膜を作成した。全膜厚は220Åであり、一層当たりの膜厚は11Åに相当する。実験例1と同様に微分子干涉法測定を行なった結果、少なくとも0.05μm以上の膜欠陥は認められなかった。

このしB膜を乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで12時間置いた後、再び膜厚測定、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかった。

実験例3.

参考例7のしB膜に実験例1と同様に対向電極を設けて伝導度測定を行なった結果、20°Cで 10^{-13} S/cm以下の良好な絶縁性を示し、昇温実験では、160°Cに至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、環電数が1のこの「ITO/PDcBF-LB膜/Al」の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有なI-V特性を示した。

実験例4-1-2

参考例4と同様に、組し第一表に示す各条件でポリフマシートのしB膜を作成した。参考例4と同様に数分干渉測定観察を行なった結果、少なくとも3.05μm以上の膜欠陥は認められなかつた。

このしB膜を乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで12時間置いた後、再び干渉測定観察、および膜厚測定を行なつたが、なんらの変化も認められなかつた。また、実施例1と同様に対向電極を設けて電流-電圧測定を行なつた結果、第一表に示す特性を示し、昇温実験では160°Cに至るもこの特性になんら変化は認められなかつた。

実施例1.3

基板にGaPを用いた他は参考例4と同様にして、PDTPFを1層積層したしB膜を作成した。対向電極として実施例1と同様にAlを約200Åの厚さに蒸着し、電流-電圧特性を測定した。その結果良好な整流効果が認められ、このI-SI/PDTPF-LB膜/Alの三層構造がMIS型の素子として働くことが確かめられた。また、この素子に、0.4 mV/cm²の

白色光を照射すると第三図(b)のようになり、光電変換能を有することがわかつた。

実施例1.4

基板に(GaP)0.9~0.1を用いた他は実施例1.3と同様にしB化を行ない、PDTPFが1層積層したのち実施例1.3と同様に対向電極を設けた。この素子に、直流電圧5Vをあたえると赤色に発光し、発光ダイオード、エレクトロルミネッセンティディスプレイ等に応用可能であることがわかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図 (a) 参考例4に記載のPDTPFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

(b) 参考例4に記載のPDTBFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

(c) 参考例6に記載のPDTHFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

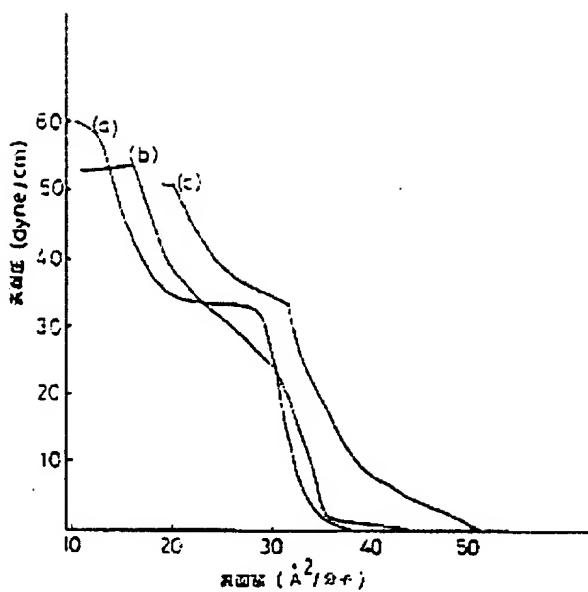
第2図 実施例1に記載のサイリスタの20°C

における電流-電圧特性

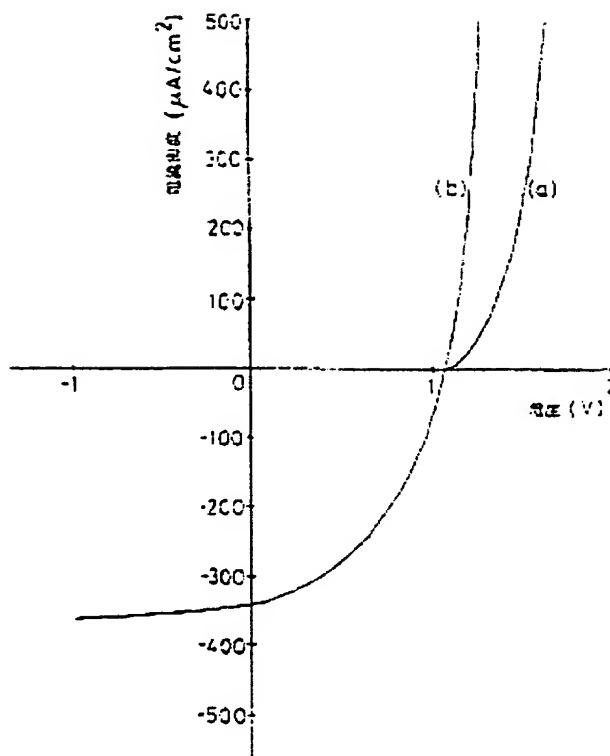
第3図 実施例1.4に記載のMIS型素子の
(a) 暗下における電流-電圧特性
(b) 明下(白色光 0.4mV/cm²)における電流-電圧特性

第一表

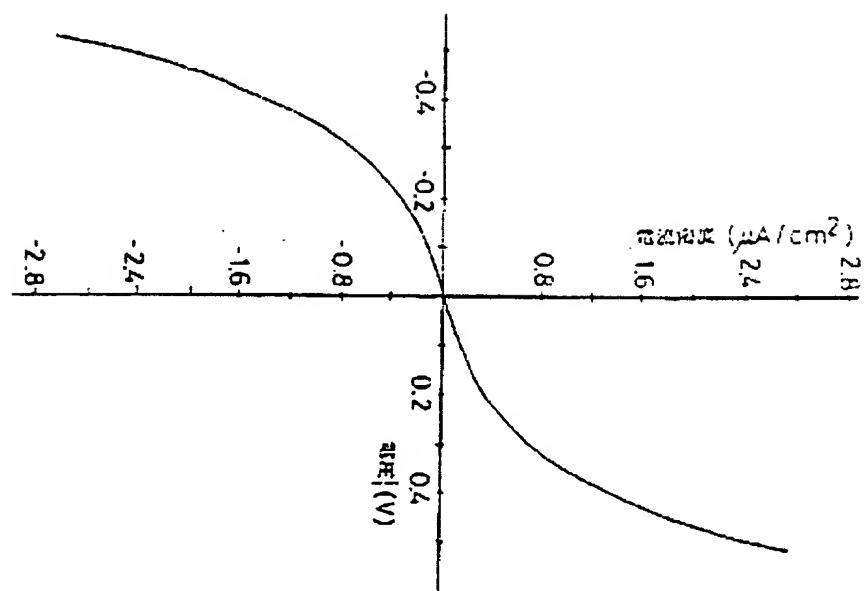
実施例	膜厚 (Å)	基板	対向電極	対向電極 作成法	素子の型	整流比
4	10	ITO	Al	真空蒸着	MIS	
5	11	I-SI	Al	真空蒸着	MIS	7.5X10 ³
6	11	p-SI	n-SI	接触	SIS	
7	20	Pt	Al	真空蒸着	MIS	4.7X10 ³
8	10	GaP	Al	真空蒸着	MIS	1.3X10 ³
9	10	InP	Al	真空蒸着	MIS	2.2X10 ³
10	10	GaAs	In	真空蒸着	MIS	3.7X10 ³
11	22	SnO ₂	Al	真空蒸着	MIS	9.6X10 ³
12	11	SiO ₂	Al	真空蒸着	MIS	1.8X10 ³



第一圖



第三圖



第二圖

手続補正書(方式)

昭和61年8月8日

特許庁長官

1. 事件の表示

昭和61年特許第104900号

2. 発明の名称

高分子しB族電気電子

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油館株式会社

代表者 小川 黑次

4. 補正命令の日付(発送日)

昭和61年7月2日(昭和61年7月29日)

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり

4. 図面の簡単な説明

第1図は高分子しB族の表面圧と表面積との關係を示す図である。

(a) 参考例4に記載のPDI-PFの20℃における表面圧-表面積曲線

(b) 参考例5に記載のPDI-PFの20℃における表面圧-表面積曲線

(c) 参考例8に記載のPDI-HFの20℃における表面圧-表面積曲線

第2図は実施例1に記載のナイリストの20℃における電流-電圧特性図である。

第3図は実施例14に記載のMIS型電子の電圧-電圧特性図である。

(d) 明細書2-4頁1-9行の後記下記の文章を追加する。

「実施例15-20

参考例1に示した方法で下記に示すモノマーを合成し、参考例4の方法に従って高分子しB族を合成し、さらに実施例1の方法に準じて表面電極を設けて電流-電圧特性を測定した。第一表にこれらの電気電子の構成および電気特性を示した。

実施例15 ポリ(2-ジアノエチル-1-イソブチルマレート)

実施例16 ポリ(ジオジル-1-イソブチルマレート)

実施例17 ポリ(ジエチルホスホノメチル-1-イソブチルマレート)

実施例18 ポリ(2-メチルアオエチル-1-イソブチルマレート)

実施例19 ポリ(2-バーフルオロオクチル-エチル-1-イソブチルマレート)

実施例20 ポリ(3-トリメチルシリ

手続補正書(回復)

昭和62年7月27日

特許庁長官 小川 黒次

1. 事件の表示

昭和61年特許第104900号

2. 発明の名称

高分子しB族電気電子

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油館株式会社

代表者 岡本 甲子男

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、および発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり改める。

ヤシシリルプロピル-インプロピルフーレート

別 基

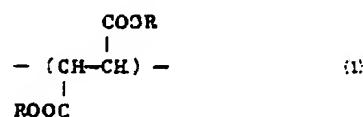
第一表

実験例	膜厚 (Å)	基板	封止基板	封止方法	分子の種	整流比
4	10	ITO	Al	真空蒸着	MIM	3.2×10^1
5	11	I-Si	Al	真空蒸着	MIS	2.5×10^1
6	11	p-Si	n-Si	接 着	SIS	2.5×10^1
7	20	Pt	Al	真空蒸着	MIM	4.7×10^1
8	10	GaP	Al	真空蒸着	MIS	1.3×10^1
9	10	InP	Al	真空蒸着	MIS	2.2×10^1
10	10	GaAs	In	真空蒸着	MIS	3.7×10^1
11	22	SnO ₂	Al	真空蒸着	MIS	9.6×10^1
12	11	NiO	Al	真空蒸着	MIS	1.8×10^1
13	11	ITO	Al	真空蒸着	MIS	5.3×10^1
14	11	ITO	Al	真空蒸着	MIS	6.7×10^1
15	12	ITO	Al	真空蒸着	MIS	1.0×10^1
16	12	ITO	Al	真空蒸着	MIS	3.7×10^1
17	15	ITO	Al	真空蒸着	MIS	4.8×10^1
20	14	ITO	Al	真空蒸着	MIS	1.7×10^1

(3) 男爵書 26 頁を削除する。

特許請求の範囲

一式(1)で示されるポリフィラメントを、水と偶合しない有機化合物の 0.1 - 3 メ/リの濃度の溶液とし、それを清浄な水平面上に静かに膜調して有機溶剤を蒸散させて表面張 1 dyne/cm 以下の気体膜を形成させ、それに水平面下方に圧力を加えて表面圧 1.0 - 3.0 dyne/cm に調整して得られる単分子固体膜を垂直せき抜または水平打撲法により導電性または半導体基板上に累積してなる高分子し B 膜上に、導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子し B 膜電気素子。



但し式(1)において、R は、次の a) - d) のいずれかより選ばれる者である。

a) 炭素数 3 以上 3.0 以下の複数かれ炭化水素基であり、ファレートエスアルから放えたとき構造基子数 3 以内に 1 つ目の複数かれ点を持ち、同様にある複数かれ点から次の複数かれ点までの構成原子数が 3 以下である炭化水素基。

b) 第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオール等の易燃性水素を含まず、かつ N、O、P、S より選ばれるヘテロ原子を含んでおり、水素を除く構成原子数が 3 以上 3.0 以下の複数かれ炭化水素基であり、ファレートエスアルから放えたとき構造基子数 3 以内に 1 つ目の複数かれ点を持ち、同様にある複数かれ点から次の複数かれ点までの構成原子数が 3 以下である炭化水素基。

c) トリプロロメチル、ベンタフロロエチル、ヘタフロローカーボン酸、あるいは d) の炭化水素基の水素の一部ないし全基がフッ素に置き換わった基より選ばれるフッ素基炭化水素基。

d) ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、複数かれの原子が 1) と同様であるシロキサン系炭化水素基。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.